

51

Int. Cl. 2:

**C 08 F 220/18**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 F 2/18

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**Behördenbesitz**

**DT 27 01 490 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 01 490**

21

Aktenzeichen: P 27 01 490.0-44

22

Anmeldetag: 14. 1. 77

43

Offenlegungstag: 28. 7. 77

51

Unionspriorität:

22 23 31

16. 1. 76 Japan 4447-76

54

Bezeichnung: Durch Wärme härtpbares Acrylcopolymer

71

Anmelder: Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Tokio

74

Vertreter: Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.; Held, M., Dr.-Ing.;  
Wolff, M., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart u. 8000 München

72

Erfinder: Sunamori, Takashi; Matsushima, Koji; Tanaka, Susumu; Otake,  
Hiroshima (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DT 27 01 490 A 1**

1977 709 830/885

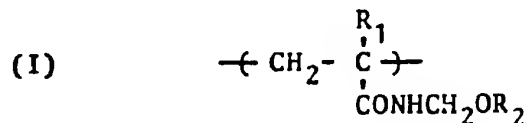
7. 77 709 830/885

18/80

## P A T E N T A N S P R O C H E

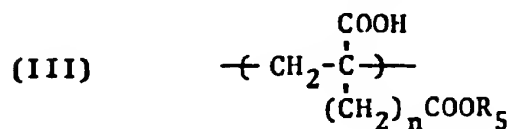
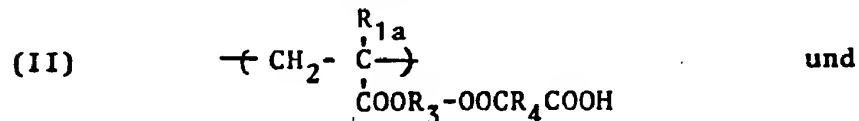
1. Durch Wärme härgbares Acrylcopolymer aufgebaut zu:

- (1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit der folgenden Formel (I):



in der  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet und  $\text{R}_2$  für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit 6 bis 8 C-Atomen steht;

- (2) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit mindestens einer der folgenden Formeln (II) und (III):



in denen bedeuten:

$\text{R}_{1a}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,

$\text{R}_3$  einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

$\text{R}_4$  einen aliphatischen, gegebenenfalls einen Carboxylrest aufweisenden, Rest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen aromatischen, gegebenenfalls einen Carboxylrest aufweisenden, Rest mit 6 bis 12 C-Atomen,

$R_5$  einen aliphatischen, gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweisenden, Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen aromatischen, gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweisenden, Rest mit 6 bis 12 C-Atomen und

$n = 1$  oder 2 und

- (3) 20 bis 96 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit der folgenden Formel (IV):



in der bedeuten:

$R_{1b}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und

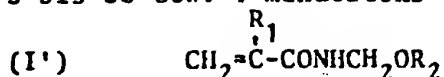
X einen Ester-, Nitril- oder Amidorest oder einen Rest der Formel  $R_6\text{COO}-$ , in der  $R_6$  einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Glycidylester-, Glycidyläther- oder aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellt, wobei gilt, daß

das Polymer ein Molekulargewicht von 4000 bis 30 000 aufweist und bei Normaltemperatur im festen Zustand vorliegt.

2. Acrylcopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (I), (II) und (IV) mit einem Methylrest als Substituenten  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  mindestens 10% bezogen auf das Gesamtgewicht sämtlicher wiederkehrender Einheiten der Formeln (I), (II) und (IV) in dem Acrylcopolymeren ausmacht.
3. Acrylcopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $R_2$  in der Formel (I) aus Alkylresten mit 3 bis 8 C-Atomen bestehen.

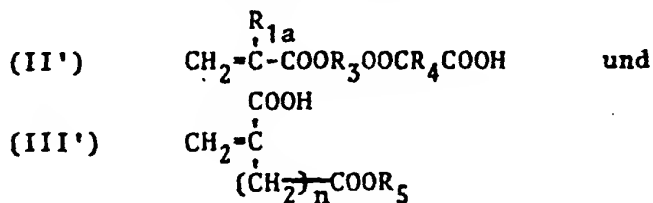
4. Acrylcopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $R_5$  in der Formel (III) aus aliphatischen Resten mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls einer Hydroxylgruppe oder aus aromatischen Resten mit 6 bis 18 C-Atomen, gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe bestehen.
5. Acrylcopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $R_2$  in der Formel (I) aus Alkylresten mit 3 bis 8 C-Atomen bestehen und die Substituenten  $R_5$  in der Formel (III) aus aliphatischen Resten mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls einer Hydroxylgruppe oder aus aromatischen Resten mit 6 bis 18 C-Atomen sowie gegebenenfalls einer Hydroxylgruppe bestehen.
6. Verfahren zur Herstellung eines durch Wärme härtbaren Acrylcopolymeren gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysators:

(1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Comonomeren der Formel (I):



worin  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt und  $R_2$  ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Cycloalkylrest mit 6 bis 8 C-Atomen ist,

(2) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Comonomeren mindestens einer der folgenden Formeln (II') und (III'):



worin b deuten:

- $R_{1a}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt,  
 $R_3$  ein Alkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen ist,  
 $R_4$  ein aliphatischer Rest mit 2 bis 12 C-Atomen sowie gegebenenfalls einem Carboxylrest oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 12 C-Atomen sowie gegebenenfalls einen Carboxylrest ist und  
 $R_5$  einen aliphatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen sowie gegebenenfalls einer Hydroxylgruppe oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen sowie gegebenenfalls einer Hydroxylgruppe darstellt und

n eine Zahl von 1 oder 2 ist und

- (3) 20 bis 96 Gew.-% mindestens eines Comonomeren der folgenden Formel (IV'):



worin  $R_{1b}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt und X ein Ester-, Nitril- oder Amidorest ist oder ein Rest der Formel  $R_6COO-$ , worin  $R_6$  für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Glycidylesterrest, einen Glycidylätherrest oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen oder ein Halogenatom steht,

zu einem Copolymer eines Molekulargewichtes von 4000 bis 30 000, das bei Normaltemperatur in festem Zustand vorliegt, copolymerisiert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator einen hydrophoben radikalischen Polymerisationsinitiator verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Comonomeren der Formeln (I'), (II') und (IV') derart auswählt, daß die Summe dieser Comonomeren mit einem Methylrest als Substituenten  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  mindestens 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht von sämtlichen Comonomeren der Formeln (I'), (II') und (IV') ausmacht.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere der Formel (I') auswählt, in denen  $R_2$  ein Alkylrest mit 3 bis 8 C-Atomen ist.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere der Formel (II') verwendet, in denen der Substituent  $R_5$  aus einem aliphatischen Rest mit 3 bis 18 C-Atomen oder einem aromatischen Rest besteht.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere der Formel (I') auswählt, in der der Substituent  $R_2$  ein Alkylrest mit 3 bis 8 C-Atomen ist und daß man ferner Monomere der Formel (III') auswählt, in der der Substituent  $R_5$  aus einem aliphatischen Rest mit 3 bis 18 C-Atomen oder einem aromatischen Rest besteht.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man der Polymerisationsmischung zum Zwecke der Steuerung des Molekulargewichtes einen üblichen Molekulargewichtsregulator zusetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation in Form einer Suspensionseopolymerisation in einem wäßrigen Medium bei einem pH-Wert von 7 oder darunter durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Medium verwendet, das eine in Wasser lösliche polymere Substanz oder eine anorganische Verbindung enthält.
15. Verwendung eines durch Wärme härtbaren Acrylcopolymeren gemäß Ansprüchen 1 bis 5 als pulverförmiges Anstrichmittel.
16. Verwendung eines Acrylcopolymeren nach Anspruch 15 im Gemisch mit 3 bis 40 Gew.-% einer Epoxyverbindung mit einem Epoxy-äquivalent von 50 bis 2000.
17. Verwendung eines Acrylcopolymeren nach Ansprüchen 1 bis 5 in Form einer Suspension in einem wäßrigen Medium.
18. Verwendung eines durch Wärme härtbaren Acrylcopolymeren gemäß Ansprüchen 1 bis 5 als pulverförmiges Anstrichmittel, hergestellt durch Aufschmelzen und Verkneten des Acrylcopolymeren mit einer Epoxyverbindung bei einer Temperatur von 150°C oder darunter, Abkühlen der gekneteten Masse und Pulverisieren der abgekühlten Masse.

-----

PATENTANWÄLTE

2701490

Dr.-Ing. Wolff  
H. Bartels  
Dipl.-Chem. Dr. Brandes  
Dr.-Ing. Held  
Dipl.-Phys. Wolff

Reg. Nr. 125 218

8 München 22, Thierschstraße 6

Tel. (089) 29 32 97  
Telex 05 23325 (patwo d)  
Telegrammadresse:  
wolffpatent, münchen  
Postscheckkonto Stuttgart 72 11  
(BLZ 600 100 70)  
Deutsche Bank AG, 14/286 30  
(BLZ 600 700 70)  
Bürozeit: 8-12 Uhr, 13-18.30 Uhr  
außer samstags

11. Januar 1977

25/2

MITSUBISHI RAYON CO., LTD., 8, Kyobashi 2-chome,  
Chuo-ku, Tokyo, Japan

Durch Wärme härgbares Acrylcopolymer

709830/0885





### Durch Wärme härtpbares Acrylcopolymer

Die Erfindung betrifft neue durch Wärme härtpbare Acrylcopolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung derselben als pulverförmige Anstrich- oder Beschichtungsmittel.

Es ist bekannt, z.B. aus der japanischen Patentanmeldung 32 425/1973, daß sich durch Wärme härtpbare Acrylcopolymere mit N-Alkoxyalkylamidresten als funktionellen, durch Wärme härtpbaren Resten als pulverförmige Anstrich- und Beschichtungsmittel verwenden lassen. Die bekannten Acrylcopolymeren enthalten des weiteren ein ungesättigtes Carboxylsäurecomonomeres mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und einer relativ hohen Acidität. Das Comonomer dient dabei als Katalysator für eine Quervernetzungsreaktion der erwähnten funktionellen Gruppen des Acrylcopolymeren, wenn das Copolymer der Einwirkung von Wärme ausgesetzt wird. Bei Durchführung der Wärmehärtung eines Anstrichmittels mit einem Acrylcopolymeren des angegebenen Typs, erfolgen die Bildung eines Beschichtungsfilmes durch Aufschmelzen und Fixieren des pulverförmigen Anstrichmittels auf dem Substrat und die Quervernetzungsreaktion der funktionellen Gruppen des Acrylcopolymeren gemeinsam. Es besteht jedoch eine Tendenz dazu, daß die Quervernetzungsreaktion der funktionellen Gruppen des Acrylcopolymeren beendet ist, bevor die pulverförmigen Teilchen aufgeschmolzen und die Filmbildung beendet ist. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß Quervernetzungen entstehen, solange noch pulverförmige Teilchen vorliegen. Aufgrund der zu frühen Entstehung von Quervernetzungen ist es deshalb schwierig Filme zu erzeugen, die eine glatte Oberfläche aufweisen. Des weiteren hat sich gezeigt, daß die unebene Oberfläche eines auf ein Substrat aufgetragenen Filmes oftmals sehr kleine Bläschen aufweist. Schließlich weisen mit den bekannten Copolymeren erzeugte Filme oftmals keine ausreichend hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von Wasser, Corrosionen und Alkali auf.

- 2 -

3

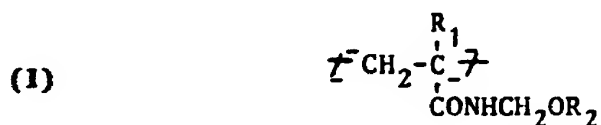
Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, ein neues pulverförmiges Anstrichmittel zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Aufgabe der Erfindung war demzufolge die Entwicklung eines durch Wärme härtbaren, als pulverförmiges Anstrichmittel verwendbaren Acrylcopolymeren, das glatte Filmoberflächen liefert. Gegenstand der Erfindung war des weiteren ein Verfahren zur Herstellung geeigneter Acrylcopolymerer, die sich als durch Wärme härtbare (thermo-setting) Copolymere verwenden lassen.

Insbesondere sollte ein durch Wärme härtbares Acrylcopolymer geschaffen werden, das sich als pulverförmiges Anstrichmittel verwenden läßt und Filme liefert, die eine hohe Lösungsmittel- und Corrosionswiderstandsfähigkeit aufweisen.

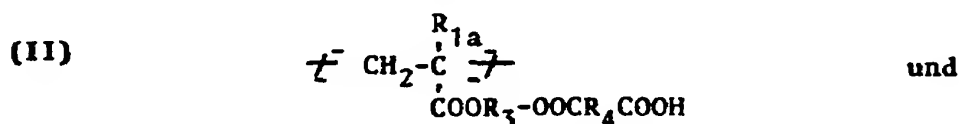
Gegenstand der Erfindung ist ein durch Wärme härtbares Acrylcopolymer, aufgebaut zu:

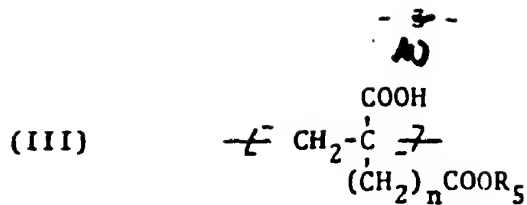
- (1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit der folgenden Formel (I):



in der  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet und  $\text{R}_2$  für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit 6 bis 8 C-Atomen steht;

- (2) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit mindestens einer der folgenden Formeln (II) und (III):





in denen bedeuten:

$R_{1a}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,

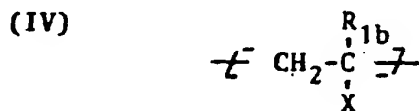
$R_3$  einen Alkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

$R_4$  einen aliphatischen, gegebenenfalls Carboxylrest aufweisenden, Rest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen aromatischen, gegebenenfalls einen Carboxylrest aufweisenden, Rest mit 6 bis 12 C-Atomen,

$R_5$  einen aliphatischen, gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweisenden, Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen aromatischen, gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweisenden, Rest mit 6 bis 12 C-Atomen und

$n = 1$  oder  $2$  und

(3) 20 bis 96 Gew.-% mindestens einer wiederkehrenden Einheit der folgenden Formel (IV):



in der bedeuten:

$R_{1b}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und

$X$  einen Ester-, Nitril- oder Amidrest oder einen Rest der Formel  $R_6\text{COO-}$ , in der  $R_6$  einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Glycidylester-, Glycidyläther- oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellt, und das weiter dadurch gekennzeichnet ist, daß

- + -  
M

das Polymer ein Molekulargewicht von 4000 bis 30 000 aufweist und bei Normaltemperatur in festem Zustand vorliegt.

Gegenstand der Erfindung ist des weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines durch Wärme härtbaren Acrylcopolymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei einem pH-Wert von 7 oder darunter in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert:

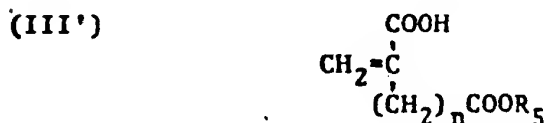
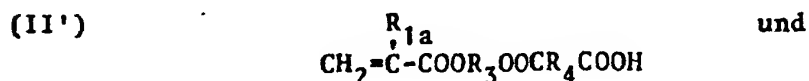
- (1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Comonomeren der folgenden Formel (I'):



in der bedeuten:

$R_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und  
 $R_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit 6 bis 8 C-Atomen,

- (2) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Comonomeren mindestens einer der folgenden Formeln (II') und (III'):



worin bedeuten:

- 8 -  
19

- $R_{1a}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,  
 $R_3$  einen Alkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen,  
 $R_4$  einen aliphatischen, gegebenenfalls einen Carboxylrest aufweisenden Rest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen aromatischen, gegebenenfalls einen Carboxylrest aufweisenden Rest mit 6 bis 12 C-Atomen,  
 $R_5$  einen aliphatischen, gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweisenden Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen aromatischen Rest, der gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe aufweist, mit 6 bis 18 C-Atomen und  
 $n = 1$  oder 2 und

(3) 20 bis 96 Gew.-% mindestens eines Comonomeren der Formel (IV'):



worin bedeuten:

- $R_{1b}$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und  
 $X$  einen Ester-, Nitril- oder Amidrest oder einen Rest der Formel  $R_6COO-$ , in der  $R_6$  für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen steht oder einen Glycidylesterrest oder einen Glycidylätherrest oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen oder ein Halogenatom,

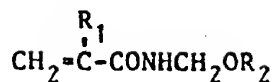
bis ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von 4000 bis 30000 und einem festen Zustand bei Normaltemperatur vorliegt.

Gegenstand der Erfindung ist des weiteren die Verwendung der beschriebenen Copolymeren als pulverförmige Anstrichmittel.

Erfindungsgemäße Acrylcopolymere lassen sich beispielsweise herstellen durch Copolymerisation von mindestens einem Comonomeren der Formel (I'):

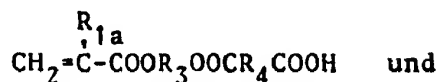
- 43 -

(I')

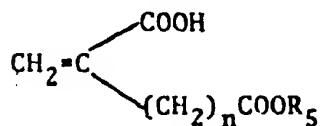


mindestens einem Comonomeren von mindestens einer der folgenden Formeln (II') und (III'):

(II')

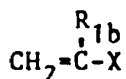


(III')



und mindestens einem Comonomeren der Formel (IV'):

(IV')



wobei die Reste  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_{1a}$ ,  $\text{R}_{1b}$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $n$  und  $\text{X}$  die bereits angegebenen Bedeutungen haben.

Die Reste der Formel (I) in den erfindungsgemäßen Acrylcopolymeren leiten sich demzufolge von Comonomeren der Formel (I') ab.

Das Comonomer der Formel (I') kann aus einer Acrylamidverbindung oder einer Methacrylamidverbindung bestehen, in der der Alkoxyrest- $\text{OR}_2$  beispielsweise aus einem Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, n-Butoxy-, n-Octoxy- oder n-Cyclohexoxyrest besteht.

Acrylcopolymere, die mindestens ein Comonomer der Formel (I') in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% aufweisen, weisen ausgezeichnete durch Wärme härtbare Eigenschaften (thermosetting properties) und Schmelzflußeigenschaften auf, wenn die Copolymeren einem Back- oder Sinterprozeß unterworfen werden. Wird das oder werden die Comonomeren der Formel (I') in Mengen von weniger als 3 Gew.-% verwendet, so weisen die herstellbaren Acryl-

- 2 -  
54

copolymeren nur schlechte durch Wärme härtbare Eigenschaften auf. Werden derartige Comonomere andererseits in Mengen von mehr als 30 Gew.-% verwendet, so weisen die herstellbaren Acrylcopolymeren niedrige Schmelzflußeigenschaften beim Back- oder Sinterprozeß auf. Diese niedrigen Schmelzflußeigenschaften sind die Ursache für schlechte filmbildende Eigenschaften der Acrylcopolymeren.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn in der Formel (I')  $R_2$  für einen Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. Derartige Copolymere weisen besonders vorteilhafte ausgewogene Schmelzflußeigenschaften und quervernetzende Eigenschaften während des Back- oder Sinterprozesses auf.


Die Reste der Formeln (II) und (III) in den erfindungsgemäßen Acrylcopolymeren leiten sich von Comonomeren der Formeln (II') und (III') ab.

Die Comonomeren der Formel (II') können beispielsweise aus divalenten und trivalenten Carboxylsäuremonoestern von Hydroxyalkylacrylaten und Hydroxyalkylmethacrylaten bestehen. Die Hydroxyalkylmethacrylate enthalten eine Hydroxyalkylgruppe, die beispielsweise aus einer Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Hydroxypentyl- oder Hydroxyhexylgruppe bestehen kann. Als besonders vorteilhaft haben sich Hydroxyalkylreste mit 2 bis 6 C-Atomen im Falle der Comonomeren der Formel (II') erwiesen, da dieser Typ von Comonomeren eine besonders vorteilhafte Acidität aufweist. Die divalenten und trivalenten Carboxylsäuren können beispielsweise aus divalenten und trivalenten aliphatischen und aromatischen Carboxylsäuren bestehen, beispielsweise Bernsteinsäure, o-, m- und p- Phthalsäuren,  $\Delta^1$ -,  $\Delta^2$ -,  $\Delta^3$ - und  $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäuren, Hexahydrophthalsäure, Naphthalindicarboxylsäuren, Trimellitsäure und Anhydriden der vorerwähnten Säuren.

- 8 -  
AS

Die Comonomeren der Formel (IIF) können beispielsweise aus Monoalkylestern der Itaconsäure und der  $\alpha$ -Methylenglutarsäure bestehen.

Im Falle der Comonomeren der Formel (III') kann der Substituent  $R_5$ ,/ <sup>z.B.</sup> aus einem Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Stearyl- oder Benzylrest bestehen oder einem Rest einer der folgenden Formeln:  $C_4H_9-O-CH(OH)-CH_2-$ ,  $HO-CH_2CH_2-$ ,  $HO-(CH_2)_3-$ ,

$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ , -O-CH(OH)CH<sub>2</sub>- und  $C_3H_7COOCH_2-CH(OH)CH_2-$ .

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Verbindung der Formel (II') mindestens 9 C-Atome aufweist und wenn die Verbindung der Formel (III') mindestens 6 C-Atome, vorzugsweise 8-C-Atome aufweist.

Die Verbindungen der Formeln (II') und (III') weisen eine vorteilhafte Acidität auf.

Im Vergleich zu diesen Verbindungen, weisen die üblichen ungesättigten Carboxylsäuren mit 5 C-Atomen oder darunter, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und  $\alpha$ -Methylen-Glutarsäure eine relativ hohe Acidität auf. Werden demzufolge diese üblichen ungesättigten Carboxylsäuren anstelle der speziellen Verbindungen der Formeln (II') und (III') verwendet, so haben die hergestellten Acrylcopolymeren mit der N-Alkoxyalkylamidgruppe als quervernetzende Gruppe eine Tendenz zur Beendigung der Quervernetzungsreaktion bevor die Bildung des Oberzugsfilmes aus der copolymeren Schmelze im Rahmen des Back- oder Sinterprozesses vervollständigt ist. Infolgedessen liefert dieser Typ von Acrylcopolymeren keinen gleichförmigen Oberzugsfilm mit einer glatten Oberfläche. Des weiteren läßt sich die Bildung von feinen Bläschen in dem erzeugten Film oder der erzeugten Oberzugsschicht bei Verwendung von Acrylcopolymeren des beschriebenen Typs nicht vermeiden. Dies führt zu Beschichtungen und Filmen von schlechtem Glanz.



Während die Verbindungen der Formeln (II') und (III') eine geringere Acidität als die üblichen ungesättigten Carboxylsäuren mit 5-C-Atomen oder darunter aufweisen, weisen die Reste der Formeln (II) und (III) in den Acrylcopolymeren der Erfindung doch eine ausreichend große Acidität auf, um als Katalysator für eine mäßig fortschreitende Quervernetzungsreaktion der N-Alkoxyalkylamidreste in den Acrylcopolymeren wirken zu können. Wird demzufolge ein pulverförmiges Anstrichmittel mit einem erfindungsgemäßen Acrylcopolymeren auf ein Substrat gebracht und hierauf einem Back- oder Sinterprozeß unterworfen, so werden Überzüge oder Filme erzeugt, die keine Bläschen aufweisen und eine glatte Oberfläche von gefälligem Aussehen haben. Im übrigen läßt sich die quervernetzende Reaktion während des Back- oder Sinterprozesses vollständig beenden. Demzufolge weisen die erzeugten Überzüge oder Filme vorteilhafte chemische und physikalische Eigenschaften auf.

Die wiederkehrenden Einheiten der Formeln (II') und (III') liegen in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Acrylcopolymeren vor. Liegt die Konzentration dieser Reste bei weniger als 1 Gew.-%, so weisen die hergestellten Acrylcopolymeren nur schlechte, durch Wärme härtbare Eigenschaften auf. Ein Gehalt von mehr als 50 Gew.-% an wiederkehrenden Einheiten der angegebenen Formeln (II') und (III') führt zu überstarken durch Wärme härtbaren Eigenschaften der Acrylcopolymeren. Diese übermäßig hohen Härtungseigenschaften führen zu niedrigen Schmelzflusseigenschaften der Acrylcopolymeren, wenn diese dem Back- oder Sinterprozeß unterworfen werden. Derartige niedrige Schmelzflusseigenschaften führen des weiteren zu schlechten chemischen Eigenschaften, beispielsweise schlechten Widerstandsfähigkeiten der erhaltenen Überzüge oder Filme gegenüber der Einwirkung von Wasser und Alkali.

Die wiederkehrenden Einheiten der Formel (IV) in den Acrylcopolymeren der Erfindung leiten sich von den Comonomeren der Formel (IV') ab.

- 10 -  
A

Bei den Verbindungen der Formel (IV') handelt es sich beispielsweise um Acrylat und Methacrylate mit jeweils einem Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen; Cyclohexylacrylate und Cyclohexylmethacrylate; Benzylacrylate und Benzylmethacrylate; Phenylacrylate und Phenylmethacrylate; Vinylacetat; Vinylpropionat; Acrylamid; Methacrylamid; N-Alkylacrylamide und N-Alkylmethacrylamide; Dialkylacrylamide sowie Dialkylmethacrylamide; N-Alkylaminoalkylacrylate und N-Alkylaminomethacrylate; Glycidylacrylate und Glycidylmethacrylate; Methylglycidylacrylate und Methylglycidylmethacrylate; Styryl; Vinyltoluol; t.-Butylstyrol; Vinylester der Propionsäure und Vinylester der Versäure (Versatic acid).

Der Rest der Formel (IV) ist eine wesentliche Komponente eines erfindungsgemäßen Acrylcopolymeren zur Steuerung und Kontrolle der Block- oder Blockierungseigenschaften der Acrylcopolymeren, der Impakt-Widerstandsfähigkeit sowie der Widerstandsfähigkeit gegenüber Verschmutzen, der Einwirkung von Chemikalien und Witterungseigenschaften sowie schließlich der Flexibilität und Verarbeitbarkeit der erzeugten Filme und Überzüge.

Der Gehalt an Resten der Formel (IV) soll bei 20 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 bis 96 Gew.-% liegen. Im Einzelfalle läßt sich der Typ des verwendeten Copolymeren oder lassen sich die Typen der verwendeten Copolymeren der Formel (IV) in Übereinstimmung mit den erwünschten Eigenschaften des herzustellenden Acrylcopolymeren und in Übereinstimmung mit den anderen Typen von zu verwendenden Copolymeren auswählen.

Als besonders vorteilhaft haben sich Acrylcopolymere mit 10 Gew.-% oder mehr mindestens eines Comonomeren der Formel (IV) erwiesen, bei denen diese Comonomeren aus den vorerwähnten Acrylaten und Methacrylaten bestehen, da derartige erzeugte Filme und Überzüge eine besonders vorteilhafte Bewitterungs-Widerstandsfähigkeit aufweisen.

709830/0885

- 4 -  
R

Vorzugsweise w ist n die erfindungsgemäß n Copolymeren in Molekulargewicht von 5000 bis 20 000 auf.

Ein Acrylcopolymer mit einem Molekulargewicht von weniger als 4000 gestaltet die Erzeugung eines Filmes oder Überzuges mit ausreichend hohen physikalischen und chemischen Eigenschaften für den praktischen Gebrauch schwierig. Überdies ist ein pulverförmiges Anstrichmittel mit einem solchen Acrylcopolymerentyp schwierig zu handhaben, und zwar insbesondere aufgrund der starken Tendenz zum Hervorrufen des unerwünschten erwähnten Blockierungsphänomens. Andererseits läßt sich aus einem Acrylcopolymeren mit einem Molekulargewicht von mehr als 30 000 ein Überzugsfilm mit einer glatten Oberfläche und keinen eingeschlossenen Bläschen nur schwierig herstellen, insbesondere aufgrund der niedrigen Schmelzflusseigenschaften.

Die Acrylcopolymeren der Erfindung lassen sich nach den üblichen bekannten Methoden der Lösungscopolymerisation, der Suspensions-Copolymerisation, der Copolymerisation in der Masse und durch Emulsions-Copolymerisation herstellen. Als besonders vorteilhaft zur Herstellung der Copolymeren hat sich die Suspensions-Copolymerisation erwiesen, da bei dieser Copolymerisationsmethode Copolymere einer besonders gleichförmigen Qualität erhalten werden können und weil ferner diese Copolymerisationsmethode ohne Erzeugung von Nebenprodukten und Abfällen erzeugt werden kann, die zu Verschmutzungsproblemen führen können. Die erhaltenen Acrylcopolymeren lassen sich überdies leicht in pulverförmige Anstrichmittel überführen.

Bei der Herstellung von Acrylcopolymeren der Erfindung nach der Suspensions-Copolymerisationsmethode wird das Comonomer der Formel (I'), beide oder eines der Comonomeren der Formeln (II') und (III') sowie das Comonomer der Formel (IV') miteinander in den angegebenen Mengen mit einem Katalysator sowie gegebenenfalls einem Kettenübertragungsmittel vermischt, worauf die Mischung einer Suspensions-Copolymerisation in einem wäßrigen Medium mit einem Dispergiermittel unterworfen wird, worauf das erhaltene Acrylcopolymer mit

dem gewünschten Molekulargewicht und der gewünschten chemischen Struktur von dem wäßrigen Polymerisationsmedium abgetrennt wird.

Das Comonomer der Formel (I') weist vorzugsweise einen vergleichsweise hohen Grad von hydrophoben Eigenschaften auf. Dieser Typ von Comonomeren der Formel (I') läßt sich nach dem Suspensions-Copolymerisationsverfahren mit hoher Wirksamkeit copolymerisieren. Von diesem Standpunkt aus gesehen haben sich Comonomere der Formel (I') mit dem Substituenten  $R_2$  mit 3 bis 8 C-Atomen als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die sauren Comonomeren der Formeln (II') und (III') haben mindestens 6 C-Atome und infolgedessen einen geeigneten Grad von hydrophoben Eigenschaften. Demzufolge lassen sich die sauren Comonomeren der Formeln (II') und (III') mit einer hohen Wirksamkeit unter Bildung von erfindungsgemäßen Copolymeren copolymerisieren. Zur Herstellung von Acrylcopolymeren einer hohen Qualität unter Verwendung von Comonomeren der Formel (III') in hohen Ausbeuten durch Suspensions-Copolymerisation hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der Substituent  $R_5$  der Formel (III') mindestens 3 C-Atome aufweist.

Zur Herstellung von besonders vorteilhaften Acrylcopolymeren hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Summe der Comonomeren der Formeln (I'), (II') und (IV') mit einem Methylrest als Substituenten  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  bei mindestens 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Comonomerer der Formeln (I'), (II') und (IV') liegt. In diesem Falle liegt die Summe der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (I), (II) und (IV) mit einem Methylrest als Substituenten  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  im Falle der erfindungsgemäßen Copolymeren bei mindestens 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht von allen wiederkehrenden Einheiten der Formeln (I), (II) und (IV). Acrylcopolymere dieses Typs führen zu pulverförmigen Anstrichmitteln mit einer sehr niedrigen Blockierungseigenschaft von hoher Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien, Schmutz und Witterungseinflüssen und einer ausgezeichneten Verarbeitbarkeit.

Der Polymerisationsinitiator, d.h. der für die Durchführung des Verfahrens geeignete Katalysator kann aus einem der üblichen bekannten radikalischen Polymerisationsinitiatoren mit einem vergleichsweise hohen Grad hydrophober Eigenschaften bestehen, beispielsweise Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-valeronitril.

Geeignete Kettenübertragungsmittel für die Durchführung des Verfahrens sind insbesondere die üblichen bekannten Kettenübertragungsmittel mit einem vergleichsweise hohen Grad an hydrophoben Eigenschaften, beispielsweise Laurylmercaptan, Octylmercaptan und Thiophenol.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Suspensions-Copolymerisation in einem wäßrigen Medium bei einem pH-Wert von 7 oder weniger durchzuführen. Bei derartigen pH-Werten lassen sich die Comonomeren der Formeln (I'), (II'), (III') und (IV'), insbesondere die Comonomeren der Formeln (II') und (III') mit besonders hoher Wirksamkeit copolymerisieren. Das wäßrige Medium für die Suspensions-Copolymerisation enthält in vorteilhafter Weise eine wasserlösliche polymere Substanz als Dispersionsmittel. Diese wasserlösliche polymere Substanz soll bei einem pH-Wert von 7 oder darunter als Dispersionsmittel wirksam sein. Derartige geeignete Dispersionsmittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Carboxymethylcellulose, Stärke, Gelatine sowie Tragantgummi. Das wäßrige Medium für die Suspensions-Copolymerisation kann des weiteren als Dispersionsmittel beispielsweise auch Kalziumcarbonat, Bariumsulfat, Kalziumsulfat, Magnesiumcarbonat, Kalk, Bentonit, Diatomenerde, Natriumsulfat, Kalziumchlorid und Natriumchlorid enthalten. Um den pH-Wert des wäßrigen Mediums für die Suspensions-Copolymerisation bei 7 oder darunter zu halten, kann das wäßrige Medium eine organische oder anorganische Säure enthalten, z.B. Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, Ameisensäure oder Fettsäuren, und zwar in solchen Mengen, bei denen die Säuren nicht die Aktivität der vorhandenen Comonomeren bei der Copolymerisation vermindern.

- 14 -  
21

Die Suspensions-Copolymerisation wird in vorteilhafter Weise bei Temperaturen von 50 bis 100°C durchgeführt. Das Acrylcopolymer fällt dabei in Form von Teilchen oder Kügelchen an. In dieser Form können die Acrylcopolymeren von der Copolymerisationsmischung nach üblichen bekannten Methoden abgetrennt werden, beispielsweise durch Abfiltrieren, Aussalzen und/oder Abzentrifugieren. Die abgetrennten Acrylcopolymeren können dann nach üblichen bekannten Trocknungsmethoden bei Temperaturen von beispielsweise 150°C oder darunter getrocknet werden.

Ein nach dem Verfahren der Erfindung hergestelltes Acrylcopolymer läßt sich leicht in ein pulverförmiges Anstrichmittel überführen und nach üblichen bekannten Auftragsmethoden für pulverförmige Anstrichmassen oder Beschichtungsmassen auf ein Substrat auftragen. Das pulverförmige Anstrichmittel oder die pulverförmige Beschichtungsmasse mit dem Acrylcopolymeren läßt sich in wäßrigen Medien dispergieren.

Ein geeignetes wäßriges Medium kann beispielsweise ein wasserlösliches Lösungsmittel enthalten, beispielsweise einen oder mehrere Alkohole, Glykole, Monoacetylglykole und/oder Glykolacetatalkylate oder ein Dispersionsmittel, bestehend aus einer in Wasser löslichen polymeren Substanz welche die filmbildenden Eigenschaften der Acrylcopolymeren nicht vermindert, beispielsweise ein Acrylpolymer mit Carboxylsäureresten und einem Säurewert von 30 oder darüber. Das wäßrige Medium kann des weiteren gegebenenfalls ein wasserlösliches Amin oder eine in Wasser lösliche Aminverbindung oder Ammoniak enthalten. Das pulverförmige, in dem wäßrigen Medium dispergierte Anstrich- oder Beschichtungsmittel weist ausgezeichnete Beschichtungseigenschaften auf.

Ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Anstrichmittel weist ausgezeichnete ausgewogene Schmelzflußeigenschaften und quervernetzende Eigenschaften auf. Demzufolge lassen sich mit erfindungsgemäßen Anstrichmassen Beschichtungen und Überzugsfilme herstellen, die ein gefälliges Aussehen, eine glatte Oberfläche und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von Wasser, Chemikalien

und Schlag aufweisen und die des weiteren keine feinen Luftbläschen enthalten.

Um die Qualität des erzeugten Filmes oder der erzeugten Beschichtung weiter zu verbessern, kann das pulverförmige Anstrichmittel auch aus einer Mischung des Acrylcopolymeren und anderen Bestandteilen bestehen, beispielsweise einer Epoxyverbindung. Vorteilhaftes Mischungen sind beispielsweise solche, die zu 60 bis 97 Gew.-% aus einem oder mehreren der beschriebenen Acrylcopolymeren bestehen und zu 3 bis 40 Gew.-% aus einer Epoxyverbindung, beispielsweise mit einem Epoxyäquivalent von 50 bis 2000, vorzugsweise einer Epoxyverbindung, die bei Normaltemperatur im festen Zustand vorliegt. Wird die Konzentration an Epoxyverbindung auf über 40 Gew.-% erhöht, so kann die Glätte der erzeugten Beschichtung oder des erzeugten Filmes nachteilig beeinträchtigt und die chemischen und physikalischen Eigenschaften vermindert werden.

In vorteilhafter Weise können die Epoxyverbindungen aus Epoxyharzen vom Bis-Phenol-A-Typ bestehen, und zwar in vorteilhafter Weise aus Kondensationsprodukten aus Bis-Phenol-A und Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin; Polyglycidylestern oder Polymethylglycidylestern von Polycarbonsäuren, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und Trimellitsäure und Triglycidylisocyanurat; Vinylcyclohexanoxid; Dicyclopentadiendioxid; und Homo- und Copolymeren von Glycidylacrylaten und Glycidylmethacrylaten sowie Methylglycidylacrylaten und Methylglycidylmethacrylaten.

Die beschriebenen Acrylcopolymeren lassen sich zur Herstellung von klaren transparenten Filmen und Beschichtungen oder zur Herstellung von farbigen oder pigmentierten Filmen bzw. Beschichtungen verwenden. Im letzteren Falle können den Polymeren anorganische oder organische Pigmente zugesetzt werden, beispielsweise Titandioxid, Eisenoxide, Ruß, Phthalocyaninblau und/oder Phthalocyaningrün. Des weiteren können den erfindungsgemäßen pulverförmigen Anstrichmitteln gegebenenfalls Schmelzfluß-Regulatoren oder

Verbindungen zugesetzt werden, die die Konfiguration der Beschichtungsoberfläche verbessern.

Das erfindungsgemäße pulverförmige Anstrichmittel läßt sich durch Sprüh-Trocknungsverfahren herstellen, bei denen beispielsweise eine Mischung aus einem Acrylcopolymeren und einer Epoxyverbindung in einem Lösungsmittel gelöst wird, beispielsweise einem oder mehreren Alkoholen oder aromatischen Lösungsmitteln, worauf die Lösung in Form von feinen Teilchen versprüht wird, unter Verdampfung des Lösungsmittels und Trocknung der Polymerteilchen.

Ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Anstrichmittel läßt sich des weiteren beispielsweise auch nach einem Verfahren herstellen, bei dem beispielsweise eine Mischung aus einem Acrylcopolymeren und einer Epoxyverbindung in einem Lösungsmittel in einem Medium emulgiert wird, das die Mischung nicht zu lösen vermag, worauf die emulgierten Teilchen der Lösung getrocknet werden. Auch ist es beispielsweise möglich eine Mischung des beschriebenen Typs aufzuschmelzen und gleichförmig zu kneten, die geknetete Mischung abzukühlen und daraufhin zu pulverisieren. Das vorteilhafteste Verfahren besteht dabei darin, daß man die Mischung aufschmilzt und bei einer Temperatur von 50 bis 150°C knetet, die geknetete Mischung abkühlen läßt und fein pulverisiert.

Ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Anstrich- oder Beschichtungsmittel mit einem oder mehreren Acrylcopolymeren läßt sich in Form eines feinteiligen Pulvers nach üblichen bekannten elektrostatischen Pulver-Beschichtungsverfahren oder nach Wirbelbeschichtungsverfahren oder Wirbelbeschichtungsmethoden auf zu beschichtende Oberflächen aufbringen. Des weiteren ist es jedoch auch möglich, das pulverförmige Anstrichmittel in einem wäßrigen Medium zu dispergieren und in Form einer Dispersion auf den zu beschichtenden Gegenstand aufzubringen, beispielsweise durch ein elektrostatisches Pulverbeschichtungsverfahren, durch ein Sprühbeschichtungsverfahren, durch ein Vorhangbeschichtungsverfahren, durch eine Walzenbeschichtungsmethode und dergleichen. In vorteilhafter Weise



- 17 -  
94

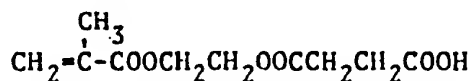
werden die auf die Oberflächen aufgetragenen Filme oder Schichten 5 bis 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 150 bis 250°C gebacken. Ein auf diese Weise erhaltener Film oder Überzug weist ein ausgezeichnetes Aussehen und eine glatte Oberfläche auf.

Das pulverförmige Anstrichmittel mit einem oder mehreren Acrylcopolymeren des beschriebenen Typs läßt sich zur Beschichtung von metallischen Gegenständen, beispielsweise aus Stahl, auf Gegenstände aus Glas, keramischen Stoffen und dergleichen auftragen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

#### Beispiel 1

Eine Mischung aus 25 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 55 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 15 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylamid, 5 Gew.-Teilen 2-Hydroxyäthylmethacrylatmonosuccinat der folgenden Formel:



2 Gew.-Teile n-Octylmercaptan und 2 Gew.-Teile Lauroylperoxid wurde in einem Kessel bereitet, worauf die Luft des Kessels durch Stickstoffgas verdrängt wurde. Die Mischung wurde dann in einer Mischung von 300 Gew.-Teilen Wasser, 1 Gew.-Teil eines teilweise verseiften Polyvinylacetats und 5 Gew.-Teilen Natriumsulfat in dem Kessel vermischt. Die erhaltene Mischung wurde dann einer Suspensions-Polymerisation in der aufrechterhaltenen Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 80°C unterworfen. Die Polymerisationsdauer betrug 4 Stunden. Das erhaltene Acrylcopolymer wurde von dem wäßrigen Polymerisationsmedium abgetrennt. Das Acrylcopolymer hatte ein Molekulargewicht von etwa 11 000 und eine Säurezahl von etwa 11. Die Säurezahl von 11 war die gleiche wie die theoretische Säurezahl, die aus den Säurewerten der Comonomeren, die zur Polymerisation verwendet wurden, berechnet wurde. Das wäßrige Polymerisationsmedium wurde auf gaschromatographischem Wege analysiert, um die Mengen an Comonomeren zu ermitteln, die im wäßrigen Medium verblie-

ben. Es ergab sich, daß die Menge an im wäßrigen Medium verbliebenen Comonomeren sehr gering war. Aus dieser Tatsache ergab sich, daß der Hauptteil der Comonomeren, der zu Beginn des Polymerisationsprozesses in der Polymerisationsmischung vorlag, unter Erzeugung des Acrylcopolymeren copolymerisierte.

Das Acrylcopolymer wurde mit einem üblichen Pulverisiergerät fein pulverisiert, so daß die Teilchen des Acrylcopolymeren ein Sieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm (200 mesh Tyler standard sieve) passieren konnten.

Die feinen Teilchen des Acrylcopolymeren wurden dann mittels einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung derart auf die polierte Oberfläche einer Stahlplatte von 0,8 mm aufgebracht, daß ein Film einer Dicke von 40µ erzeugt wurde. Dieser Film wurde dann 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Es zeigte sich, daß der hierbei erzeugte Film fest auf der Stahlplatte haftete. Oberdies wies der Film eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln auf und zeigte eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit. Der erzeugte Film zeigte des weiteren ein gefälliges Aussehen und hatte eine glatte Oberfläche, die keine Bläschen enthielt.

In einem weiteren Versuch wurden 15 Gew.-Teile eines Epoxyharzes (Epicort 1004, Hersteller Shell Chemical Company) mit 100 Gew.-Teilen des Acrylcopolymeren unter Herstellung einer Anstrichmischung vermischt. Die Mischung wurde dann gleichförmig in einem Extruder bei einer Temperatur von bis zu 90 °C geknetet. Daraufhin wurde die Mischung unter Verwendung eines üblichen Pulverisiergerätes pulverisiert, so daß die Teilchen der Mischung ein Sieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten. Die Teilchen wurden dann auf eine polierte Stahlplatte einer Dicke von 0,8 mm mittels eines elektrostatischen Beschichtungsgerätes in der beschriebenen Weise aufgebracht. Der erzeugte Film wurde 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Der erhaltene Film wies eine Dicke von

45 $\mu$  auf und zeigte eine glatte, glänzende Oberfläche. Der Film oder die Beschichtung war des weiteren hoch-gradig transparent und hart und wies einen Erichsen-Wert von 5 mm oder darüber auf. Dies bedeutet, daß der erzeugte Film ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufwies.

#### Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, mit der Ausnahme jedoch, daß diesmal 5 Gew.-Teile Itaconsäuremonobutylester anstelle von 2-Hydroxyäthylmethacrylatmonosuccinat verwendet wurden. Das erhaltene Acrylcopolymer hatte ein Molekulargewicht von etwa 10 000 und einen Säurewert von etwa 14. Es lag in festem Zustand vor. Der angegebene Säurewert entsprach ungefähr dem theoretisch berechneten Säurewert, der aus den Säurewerten der verwendeten Comonomeren errechnet wurde. Hieraus ergibt sich wiederum, daß fast die gesamte Menge der Comonomeren unter Bildung des Acrylcopolymeren copolymerisiert war.

100 Gew.-Teile des in der beschriebenen Weise hergestellten Acrylcopolymeren wurden mit 15 Gew.-Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen Epoxyverbindung sowie 57 Gew.-Teilen Titandioxid vermischt. Diese Mischung wurde dann in einem Extruder aufgeschmolzen und geknetet und anschließend fein pulverisiert, so daß die Teilchen ein Sieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten.

Das erhaltene pulverförmige Anstrichmittel wurde dann auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Stärke von 0,8 mm unter Verwendung einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung aufgebracht. Der aufgetragene Film wurde 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Der auf diese Weise erhaltene Film wies eine Dicke von etwa 50 $\mu$  auf, ließ sich ausgezeichnet verarbeiten und zeigte eine glatte Oberfläche. Der auf der Stahlplatte erzeugte Film hatte ein gefälliges Aussehen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einem Kessel wurde eine Mischung aus 25 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 55 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 15 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylamid, 5 Gew.-Teilen Itaconsäure, 2 Gew.-Teilen n-Octylmercaptan und 2 Gew.-Teilen Lauroylperoxid hergestellt, worauf der Kessel mit Stickstoffgas gefüllt wurde. Die Mischung wurde dann nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren einer Suspensions-Copolymerisation unterworfen. Das erhaltene Acrylcopolymer wurde daraufhin von dem wäßrigen Copolymerisationsmedium abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Säurewert des Acrylcopolymeren lag bei weniger als 5. Demzufolge ergab sich, daß das Acrylcopolymer praktisch keine Itaconsäure enthielt und daß der größere Teil der verwendeten Itaconsäure im wäßrigen Copolymerisationsmedium verblieb.

Das Acrylcopolymer wurde in einer üblichen Pulverisiervorrichtung fein pulverisiert, so daß die Teilchen ein Sieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten. Die Teilchen wurden dann auf die polierte Oberfläche einer Stahlplatte einer Stärke von 0,8 mm mittels einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung, wie auch im Falle des Beispiels 1 verwendet, aufgebracht. Der aufgetragene Film wurde dann 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Es zeigte sich, daß der erhaltene Film eine vergleichsweise schlechte Haftung auf der Stahlplatte aufwies, ein nur geringes Widerstandsvermögen gegenüber Lösungsmitteln zeigte, einen schlechten Verschmutzungswiderstand hatte und schließlich einen beträchtlich schlechteren Bruchwiderstand aufwies.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 25 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 55 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 15 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylat, 5 Gew.-Teilen Itaconsäure, 0,3 Gew.-Teilen Azo-bis-isobutyronitril und 2 Gew.-Teilen n-Octylmercaptan wurde bei einer Temperatur von 70 bis 80 °C einem Massenpolymerisationsverfahren unterworfen. Die Polymerisationsdauer betrug 4 Stunden.

Das erhaltene Acrylcopolymer hatte ein Molekulargewicht von ungefähr 15000 und befand sich in festem Zustand. Das Acrylcopolymer wurde unter Verwendung einer üblichen Pulverisiervorrichtung fein pulverisiert, so daß die Teilchen ein Maschensieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten.

Die Teilchen wurden dann auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Stärke von 0,8 mm unter Verwendung einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung, wie auch in Beispiel 1 verwendet, aufgebracht, worauf die Teilchen 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken wurden. Der aufgetragene Film zeigte eine raue Oberfläche, schlechte Haftungseigenschaften auf der Platte, eine vergleichsweise schlechte Verarbeitbarkeit und einen hohen Härtegrad.

100 Gew.-Teile des beschriebenen Acrylcopolymeren wurden mit 15 Gew.-Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen Epoxyverbindung vermischt, worauf die Mischung aufgeschmolzen und bei einer Temperatur von 100°C geknetet wurde. Die geknetete Mischung wurde dann abkühlen gelassen und pulverisiert, derart, daß die Teilchen ein Sieb einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten.

Das auf diese Weise hergestellte pulverförmige Anstrichmittel wurde dann auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte gebracht und wie in Beispiel 1 beschrieben einem Backprozeß unterworfen. Der erhaltene Film wies einen geeigneten Härtegrad auf und war fest auf die Platte gebunden. Der Film zeigte jedoch eine raue Oberfläche und ein ungefälliges Aussehen.

#### Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 35 Gew.-Teilchen Methylmethacrylat, 48 Gew.-Teilen N-Butylmethacrylat, 12 Gew.-Teilen N-Methoxymethylmethacrylamid, 5 Gew.-Teilen Methacrylsäure, 2 Gew.-Teilen Lauroylperoxid und 1,5 Gew.-Teilen 2-Mercaptoäthanol wurde zu einer Lösung von 1 Gew.-Teil teilweise verseiften Polyvinylacetat, 5 Gew.-Teilen Natriumsulfat und 0,5 Gew.-Teilen Borsäure in 400 Gew.-

Teilen Wasser gegeben. Auf diese Weise wurde eine Mischung für eine Suspensionspolymerisation hergestellt, die bei einer Temperatur von 80°C 4 Stunden lang einer Copolymerisation unterworfen wurde.

Nach beendeter Copolymerisation wurde das erhaltene Acrylcopolymer von dem Copolymerisationsmedium abgetrennt und getrocknet. Das getrocknete Acrylcopolymer wurde auf seinen Stickstoffgehalt analysiert. Es ergab sich, daß die Menge an N-Methoxymethylmethacrylamid, die in das Acrylcopolymer einpolymerisiert worden war, lediglich bei etwa 50% der gesamten eingesetzten Gewichtsmenge lag.

Das Acrylcopolymer wurde dann in eine pulverförmige Masse überführt und auf die polierte Oberfläche einer Stahlplatte gebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben. Es zeigte sich, daß dieses Anstrichmittel bezüglich seiner Eigenschaften den erfindungsgemäßen Anstrichmitteln weit unterlegen war.

#### Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

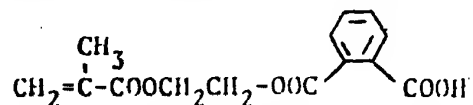
Eine Mischung aus 35 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 48 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 12 Gew.-Teilen N-Methoxymethylmethacrylamid, 5 Gew.-Teilen Methacrylsäure, 0,3 Gew.-Teilen Azo-bis-isobutyronitril sowie 1,5 Gew.-Teilen 2-Mercaptoäthanol wurde einer Copolymerisation in der Masse bei einer Temperatur von 70 bis 80°C unterworfen. Die Copolymerisationsdauer betrug 4 Stunden. Das erhaltene Acrylcopolymer wurde in festem Zustand erhalten und hatte ein Molekulargewicht von etwa 8000.

100 Gew.-Teile des festen Acrylcopolymeren wurden mit 15 Gew.-Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen Epoxyverbindung und 57 Gew.-Teilen Titandioxid vermischt. Die Mischung wurde mittels eines Extruders aufgeschmolzen und geknetet und dann in eine pulverförmige Masse nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren überführt. Das erhaltene pulverförmige Anstrichmittel wurde dann zur Beschichtung der Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Stärke von 0,8 mm verwendet. Die Beschichtung erfolgte mittels einer elektro-

statischen Beschichtungsvorrichtung. Der auf die Stahlplatte aufgetragene Film wurde dann 30 Minuten lang bei 200°C gebacken. Der auf diese Weise erhaltene Film wies eine geeignete Härte und eine hohe Haftfestigkeit auf der Platte auf. Der Film wies jedoch eine vergleichsweise schlechte Verarbeitbarkeit auf. In den Fällen, in denen die Dicke des erzeugten Filmes bei über 50µ lag, traten zahlreiche Bläschen in dem Film auf und der Film zeigte insgesamt eine rauhe Oberfläche. Infolgedessen hatte die erzeugte Beschichtung ein unansehnliches Aussehen.

#### Beispiel 7

Das in Beispiel 5 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, mit der Ausnahme jedoch, daß diesmal 5 Gew.-Teile 2-Hydroxyäthylmethacrylatmonophthalat der folgenden Formel:



anstelle von Methacrylsäure verwendet wurden. Der auf eine polierte Stahlplatte aufgebrachte Film wurde 30 Minuten lang bei 200°C gebacken. Der erhaltene Film wies eine vorteilhafte Härte, eine hohe Haftfestigkeit auf der Unterlage und einen hohen Widerstand gegenüber Bruch auf. Auch dann, wenn die Dicke des Filmes bei über 50µ lag, erwies sich die Oberfläche des Filmes als glatt und glänzend. Die erhaltene Beschichtung wies ein gefälliges Aussehen auf.

#### Beispiel 8

In einem Kessel wurde eine Mischung aus 37 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 46 Gew.-Teilen Tridecylmethacrylat, 10 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylamid, 7 Gew.-Teilen 2-Hydroxyäthylmethacrylatmonosuccinat, 1 Gew.-Teil Azo-bis-dimethylvaleronitril und 2 Gew.-Teilen n-Octylmercaptan hergestellt, worauf die Luft aus dem Kessel durch Stickstoffgas verdrängt wurde. Die Mischung wurde dann zu einer Lösung von 1 Gew.-Teil eines partiell verseiften Polyvinylacetates und 6 Gew.-Teilen Natriumsulfat in 300 Gew.-Teilen Wasser gegeben.

Die erhaltene Mischung wurde dann bei einer Temperatur von 70°C in der Suspension copolymerisiert. Die Copolymerisationsdauer betrug 4 Stunden. Das erhaltene Acrylcopolymer wurde von dem wäßrigen Copolymerisationsmedium abgetrennt und getrocknet. Als Ergebnis einer Stickstoffanalyse und einer Analyse zur Bestimmung des Säurewertes, ergab sich, daß die gesamte Menge an N-Butoxymethylmethacrylamid und der Comonomeren mit einer Carboxylsäuregruppe durch die Copolymerisation zu dem Acrylcopolymeren umgesetzt worden waren. Das Acrylcopolymer hatte ein Molekulargewicht von etwa 12000 und lag in festem Zustand vor.

100 Gew.-Teile des beschriebenen Acrylcopolymeren wurden mit 10 Gew.-Teilen der auch in Beispiel 1 verwendeten Epoxyverbindung und 55 Gew.-Teilen Titandioxid vermischt. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von nicht über 100°C aufgeschmolzen und geknetet. Die angefallene Mischung wurde dann in einer üblichen Pulverisiervorrichtung derart pulverisiert, daß die Teilchen der Mischung ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,083 mm (180 Maschen nach der Tyler-Standard-Siebreihe) passieren konnten.

Das hergestellte Anstrichmittel wurde dann zur Beschichtung der Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Dicke von 0,8 mm verwendet, wozu wiederum eine elektrostatische Beschichtungsvorrichtung verwendet wurde. Die aufgetragene Masse wurde dann 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Der auf diese Weise erzeugte Film wies ein sehr gefälliges Aussehen auf, zeigte eine glatte Oberfläche, eine feste Haftfestigkeit auf der Platte und ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften. Im übrigen war der Film ausgezeichnet widerstandsfähig gegenüber Corrosionen.

#### Beispiel 9

30 Gew.-Teile des pulverförmigen Anstrichmittels mit dem Acrylcopolymeren und der Epoxyverbindung, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden in 70 Gew.-Teilen Wasser, das durch Zusatz von  $\beta$ -Dimethylaminoäthanol auf einen pH-Wert von 11 eingestellt worden war, suspendiert. Die hergestellte Suspension wurde 24 Stun-



den lang in einer Kugelmühle behandelt, um das Anstrichmittel gleichförmig zu pulverisieren und in Wasser zu dispergieren. Es wurde eine gleichförmige wäßrige Dispersion des pulverförmigen Anstrichmittels erhalten. Die wäßrige Dispersion wurde dann auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte gebracht, indem sie mittels einer Sprühkanone aufgesprüht wurde. Das aufgesprühte Material wurde dann getrocknet und 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken. Auf diese Weise wurde ein festhaftender Film mit einer glatten Oberfläche erhalten.

#### Beispiel 10

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde ein Acrylcopolymer ausgehend von einer Mischung aus 15 Gew.-Teilen Hydroxyäthylmethacrylatmonosuccinat, 22 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 60 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 10 Gew.-Teilen N-Butoxymethylacrylamid, 2,0 Gew.-Teilen Azo-bis-isobutyronitril und 2 Gew.-Teilen n-Octylmercaptan hergestellt.

20 Gew.-Teile des Acrylcopolymeren wurden mit 78 Gew.-Teilen Wasser, enthaltend 2 Gew.-Teile Dimethylaminoäthanol vermischt. Die Mischung wurde dann in eine Schüttelvorrichtung gebracht und 1 Woche lang geschüttelt. Auf diese Weise wurde eine wasserlösliche Copolymermasse erhalten. 25 Gew.-Teile dieser wasserlöslichen Masse wurden mit 50 Gew.-Teilen des gleichen pulverförmigen Anstrichmittels mit dem Acrylcopolymeren und der Epoxyverbindung, wie in Beispiel 1 beschrieben sowie mit 25 Gew.-Teilen Wasser vermischt.

Die auf diese Weise hergestellte Mischung wurde dann in eine Kugelmühle gebracht und hierin 24 Stunden lang vermahlen. Auf diese Weise wurde ein wäßriges Anstrichmittel erhalten, indem das pulverförmige Anstrichmittel gleichförmig dispergiert vorlag. Das wässrige Anstrichmittel wurde auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte mittels einer Sprühkanone aufgetragen und aufgetrocknet. ~~Anschließend~~ Anschließend wurde das aufgesprühte Mate-

rial 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 220°C gebacken. Auf diese Weise wurde ein Film mit einer glatten Oberfläche und einer Bleistifthärte von 2H und einem Erichsen-Wert von 6 mm erhalten.

#### Beispiel 11

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde ein festes Acrylcopolymer mit einem Molekulargewicht von 9000 durch Suspensionspolymerisation von 45 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 25 Gew.-Teilen Tridecylmethacrylat, 5 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylamid und 0,25 Gew.-Teilen 2-Hydroxyäthylmonophthalat in Gegenwart von 3,0 Gew.-Teilen n-Octylmercaptan und 2,0 Gew.-Teilen Lauroylperoxid hergestellt.

Zur Herstellung eines pulverförmigen Anstrichmittels wurden 100 Gew.-Teile des in der beschriebenen Weise hergestellten Acrylcopolymeren mit 20 Gew.-Teilen einer Epoxyverbindung (Epicort 1002, Hersteller Shell Chemical Company), 60 Gew.-Teilen Titandioxid und 2 Gew.-Teilen Tridecylmethacrylatcopolymer vermischt, worauf die Mischung in einem Extruder aufgeschmolzen und geknetet wurde.

Die auf diese Weise hergestellte Mischung wurde dann in einer üblichen Pulverisiervorrichtung derart pulverisiert, daß die erhaltenen Teilchen der Mischung ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passieren konnten. Das erhaltene pulverförmige Anstrichmittel wurde dann auf die Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Dicke von 0,8 mm mittels einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung aufgebracht, worauf die aufgetragenen Teilchen 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C gebacken wurden. Der auf diese Weise erzeugte Film hatte eine Dicke von 40 µ, einen Glanzwert von 85 oder darüber und ließ sich ausgezeichnet verarbeiten. Im übrigen wies der erzeugte Film ein gefälliges Aussehen auf.

Beispiel 12

Durch Polymerisation in der Masse wurde ein festes Acrylcopolymer mit einem Molekulargewicht von 11 000 ausgehend von 45 Gew.-Teilen Styrol, 40 Gew.-Teilen Tridecylmethacrylat, 10 Gew.-Teilen N-Butoxymethylmethacrylamid und 5 Gew.-Teilen 2-Hydroxyäthylmethacrylatmonosuccinat in Gegenwart von 2,0 Gew.-Teilen Azobis-isobutyronitril und 2,5 Gew.-TEilen n-Octylmercaptan bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C hergestellt. Die Polymerisationsdauer betrug 8 Stunden.

100 Gew.-Teile des in der beschriebenen Weise hergestellten Acrylcopolymeren wurden mit 10 Gew.-Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen Epoxyverbindung und mit 55 Gew.-Teilen Titandioxid vermischt. Die Mischung wurde dann in einem Extruder aufgeschmolzen und geknetet. Die Mischung wurde daraufhin in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in ein pulverförmiges Anstrichmittel überführt. Hiermit wurde die Oberfläche einer polierten Stahlplatte einer Dicke von 0,8 mm mittels einer elektrostatischen Beschichtungsvorrichtung beschichtet, worauf die aufgetragenen Teilchen bei einer Temperatur von 220°C 30 Minuten lang gebacken wurden. Auf diese Weise wurde auf der Stahlplatte ein Film einer Dicke von 45µ mit einer Bleistifthärte von 2H und ausgezeichneter Verarbeitbarkeit erzeugt. Der erzeugte Film zeigte des weiteren ein gefälliges Aussehen.

-----